

L1 ANSWER 2 OF 4 WPINDEX COPYRIGHT 2005 THE THOMSON CORP on STN

AN 1998-390737 [34] WPINDEX

DNN N1998-304890 DNC C1998-118307

TI Semiconductor substrate cleaning solution composition in LED manufacturing

- comprises predetermined volume of alcohol, hydrogen fluoride and  
de-ionised water.

DC L03 U11 U14

IN CHUNG, S; KOH, Y; PARK, H; SONG, J; CHUNG, S P; KOH, Y B; PARK, H S; SONG,  
J I

PA (SMSU) SAMSUNG ELECTRONICS CO LTD

CYC 2

PI JP 10050647 A 19980220 (199834)\* 6 H01L021-304 <--

KR 97077288 A 19971212 (199849) H01L021-304

KR 247930 B1 20000315 (200122) H01L021-304

ADT JP 10050647 A JP 1997-121087 19970512; KR 97077288 A KR 1997-18682  
19970515; KR 247930 B1 KR 1997-18682 19970515

PRAI KR 1996-15978 19960514

IC ICM H01L021-304

/ BINARY DATA / 20050418-12002.TIF

AB JP 10050647 A UPAB: 19980826

The composition contains 0.01-20 volume% of hydrogen fluoride, 50-99.8  
volume% of alcohol. About 0.01-49.9 volume% de-ionised water is also  
added. The solution is applied on the contact hole (50) of polysilicon  
layer and the insulating layer of the substrate (10).

ADVANTAGE - Improves cleaning efficiency of organic, inorganic  
material. Improves manufacturing yield.

Dwg.2/2

FS CPI EPI

FA AB; GI

MC CPI: L04-C09

EPI: U11-A10; U11-C06A1B; U14-K01A5

		40
		50
		20
		10

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-50647

(43) 公開日 平成10年(1998) 2月20日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>

H01L 21/304

識別記号

341

F I

H01L 21/304

341

L

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全6頁)

(21) 出願番号 特願平9-121087

(22) 出願日 平成9年(1997) 5月12日

(31) 優先権主張番号 9 6 P 1 5 9 7 8

(32) 優先日 1996年 5月14日

(33) 優先権主張国 韓国 (K R)

(71) 出願人 390019839

三星電子株式会社

大韓民国京畿道水原市八達区梅灘洞416

(72) 発明者 鄭 承弼

大韓民国ソウル特別市江南區三成洞54- 6

番地 103棟904號

(72) 発明者 宋 在寅

大韓民国京畿道龍仁市器興邑新葛里14- 4

番地 新美州アパート102棟805號

(72) 発明者 朴 興秀

大韓民国ソウル特別市瑞草區瑞草洞1335番

地 ムジゲアパート 1 棟1208號

(74) 代理人 弁理士 八田 幹雄 (外 1 名)

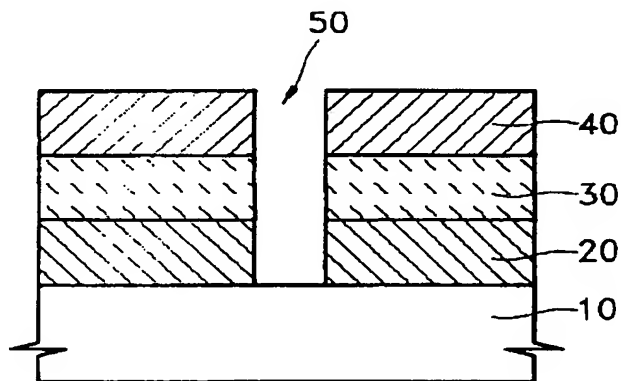
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 洗浄溶液およびそれをを用いた洗浄方法

(57) 【要約】

【課題】 半導体素子または液晶表示素子用の洗浄溶液およびそれをを用いた洗浄方法を提供する。

【解決手段】 本発明の洗浄溶液は、0. 0 1 ~ 2 0 体積%のフッ化水素、5 0 ~ 9 9. 8 体積%のアルコールおよび0. 0 1 ~ 5 0 体積%の脱イオン水を含む。本発明による洗浄溶液は、ポリシリコン層の洗浄およびポリシリコン層と絶縁層が共存する場合の洗浄に望ましく適用されるが、有機および無機性汚染物質に対する洗浄効果および洗浄後の再取り付け防止効果が優れるので、コンタクトホール形成後、拡散工程の以前または写真食刻工程の以前の洗浄工程時に望ましく用いられる。特に、洗浄後にも、均一なコンタクトホールのプロファイルを提供することにより、半導体素子および液晶表示素子の性能および収率を向上させる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 0.01～20体積%のフッ化水素、5.0～99.8体積%のアルコールおよび0.01～49.9体積%の脱イオン水を含むことを特徴とする半導体素子または液晶表示素子用の洗浄溶液。

【請求項2】 前記アルコールがメタノール、エタノールおよびイソプロピルアルコールよりなる群から選ばれたものであることを特徴とする請求項1に記載の半導体素子または液晶表示素子用の洗浄溶液。

【請求項3】 前記アルコールがイソプロピルアルコールであることを特徴とする請求項2に記載の半導体素子または液晶表示素子用の洗浄溶液。

【請求項4】 半導体素子または液晶表示素子の基板を乾式食刻して導電層を露出させるコンタクトホール形成工程の以後に行われる洗浄工程で用いられることを特徴とする請求項1に記載の半導体素子または液晶表示素子用の洗浄溶液。

【請求項5】 半導体素子または液晶表示素子の基板表面に熱酸化膜を形成する前に行われる洗浄工程で用いられることを特徴とする請求項1に記載の半導体素子または液晶表示素子用の洗浄溶液。

【請求項6】 感光膜パターンを形成する写真食刻工程の以前に行われる半導体素子または液晶表示素子の基板洗浄工程で用いられることを特徴とする請求項1に記載の半導体素子または液晶表示素子用の洗浄溶液。

【請求項7】 ポリシリコン膜を露出させる工程の以後に行われる半導体素子または液晶表示素子の基板洗浄工程で用いられることを特徴とする請求項1に記載の半導体素子または液晶表示素子用の洗浄溶液。

【請求項8】 半導体素子または液晶表示素子の洗浄方法において、

0.01～20体積%のフッ化水素、5.0～99.8体積%のアルコールおよび0.01～49.9体積%の脱イオン水を含む洗浄溶液で前記半導体素子または液晶表示素子の表面を洗浄する段階を含むことを特徴とする半導体素子または液晶表示素子の洗浄方法。

【請求項9】 前記アルコールがメタノール、エタノールおよびイソプロピルアルコールよりなる群から選ばれたものであることを特徴とする請求項8に記載の半導体素子または液晶表示素子の洗浄方法。

【請求項10】 前記アルコールがイソプロピルアルコールであることを特徴とする請求項9に記載の半導体素子または液晶表示素子の洗浄方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体素子または液晶表示素子(LCD)の製造時に用いられる洗浄溶液およびそれを用いた洗浄方法に関する。より詳しくは、通常の半導体素子または液晶表示素子の製造時に発生するポリマー、金属物質および食刻残留物などのような汚

染物質および自然酸化膜などを取り除くための洗浄溶液およびそれを用いた洗浄方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】半導体素子は、シリコンウェーハの上に各種の半導体用薄膜を順次積層し、イオン仕込み、食刻工程または化学機械的研磨工程(CMP)などのような各種の化学的および機械的工程を用いて前記薄膜を加工することにより製作される。

【0003】かつ、液晶表示素子は、液晶の流動性と結晶の光学的な性質を兼ねた液体と固体との中間性質を有する液晶を用いて製造される代表的な表示素子であって、その製造工程は半導体素子の製造工程と類似している。

【0004】ところが、前記半導体素子または液晶表示素子の製造時には各製造段階で各種の金属粒子、ポリマーなどのような汚染物質および自然酸化膜が発生するが、これを放置する場合には、半導体素子または液晶表示素子の誤動作を誘発するだけでなく、収率の低下も引き起こす。

【0005】さらに、電子機器の高速化、高性能化および小型化に伴い集積度は高まり、各種の多層薄膜が積層された微細パターンを形成する上で、この汚染源は非常に深刻な問題となる。

【0006】したがって、半導体素子または液晶表示素子の性能および収率低下の原因となる各種の汚染物質および自然酸化膜などを取り除く洗浄工程は、非常に大事な工程の一つである。

【0007】このような洗浄工程が必須的に求められる工程の例としては、(1)乾式食刻により導電層を露出させるコンタクトホール形成工程の以後、(2)拡散工程、特に熱酸化膜の形成段階の以前、(3)感光膜パターンを形成する写真食刻工程の以前、または(4)半導体基板の平坦化のための研磨工程の以後などがある。

【0008】例えば、乾式食刻により導電膜を露出させるコンタクトホール形成段階の以後の洗浄工程について説明する。

【0009】半導体素子の製造時、相異なる導電膜を連結させるためには、下部導電膜に形成された酸化膜を食刻して下部導電膜の一部を露出させてコンタクトホールを形成し、この上に上部導電膜を積層する。

【0010】コンタクトホール形成時、下部導電膜の食刻工程は等方性特性を有する湿式食刻方法でも行われるが、この湿式食刻方法は微細なコンタクトホール形成には不向きである。これにより、現在は、異方性食刻特性を有する乾式食刻により下部導電膜を食刻することによりコンタクトホールを形成する方法を用いている。

【0011】しかしながら、コンタクトホール形成後、前記コンタクトホールが大気中に露出されると、コンタクトホールの底面に自然酸化膜が発生し、前記コンタクトホールの側壁および底面に食刻残留物、金属物質

などの汚染物質が生じて製品の収率および信頼性に致命的な影響を及ぼす。このなかでも、食刻残留物は、食刻ガス、フォトレジスト成分および酸化物質などが相互に反応して形成された高分子物質であり、食刻チャンバから逆に汚染された一部の金属を含むこともある。

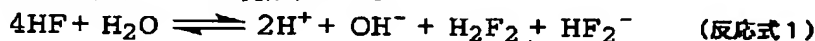
【0012】このような自然酸化膜および／または汚染物質などが発生すると、コンタクト抵抗が増えて半導体素子の性能は低下するか、その性能に致命的な欠陥が発生する。したがって、半導体素子の性能を改善しようとする、コンタクトホールを洗浄して自然酸化膜および汚染物質などを取り除くことにより、コンタクト抵抗を低下せなければならぬ。

【0013】しかしながら、最近では、コンタクトホールのアスペクト比 (aspect ratio) が増えるにつれて、コンタクトホールの底面に残留する金属性汚染物質、粒子相汚染物質、食刻残留物などの各種の汚染物質の除去がより困難になりつつある。

【0014】通常、コンタクトホールの洗浄溶液としては、脱イオン水に希釈されたフッ化水素酸が主に用いられている。

【0015】しかしながら、フッ化水素酸希釈液は、上述した各種の汚染物質に対する除去力に優れていないのみならず、コンタクトホールの側壁をなす異種の酸化膜に対して相異なる食刻率を示すので、コンタクトホールの側壁のプロファイルをひどく変形させ、後続くコンタクトホールの埋め込み工程でボイドが形成されるなどの問題点が発生する。さらに、一部の酸化膜 (例えば、ILD層) の食刻率が高すぎる場合は、洗浄工程時の工程マージンを確保しにくくなる。

【0016】図1は、従来の洗浄溶液、すなわちフッ化水素酸希釈液を用いてコンタクトホールを洗浄するとき



【0022】この式からわかるように、イオン化反応の結果として  $\text{HF}_2^-$  が発生するが、これは、溶液状態で平衡をなす中性の  $\text{HF}$  とともにコンタクトホールの底面に形成された自然酸化膜およびコンタクトホールの側壁をなす酸化膜と活発に反応して溶解性および揮発性に優れる  $\text{SiF}_4$  を形成することにより、前記自然酸化膜および酸化膜を取り除く。しかしながら、前記  $\text{HF}_2^-$  が過度に発生するので、各酸化膜に対する食刻率の調節が困難であり、酸化膜の過多食刻現象が発生しやすい。

【0023】かつ、食刻反応後の水素イオンにより酸化膜表面のゼータ電位 (zeta potential) がポジティブ化されるので、後続く工程を行うために半導体素子を大気中に長時間かけて放置する場合、大気中の汚染粒子がコンタクトホール内に再び取り付けられる。したがって、後続く工程のための待機時間を最小としなければならないという工程上の負担がある。

【0024】従来の洗浄溶液を用いる場合に伴われる他

に発生する問題点を示す図面であり、参照番号10は半導体基板を、20はプラズマ酸化膜を、30は低圧化学気相蒸着膜を、40はBPSG (Borophosphosilicate glass) 膜を、50はコンタクトホールをそれぞれ示す。

【0017】ところが、コンタクトホール内に残留する汚染物質を取り除くため、従来の洗浄溶液を用いてコンタクトホール50の側壁をなす酸化膜系列の層、すなわち、プラズマ酸化膜20、低圧化学気相蒸着膜30およびBPSG膜40を食刻する場合、各酸化膜はフッ化水素に対して相異なる食刻率を示すので、食刻率の調節が容易でない。かつ、酸化膜はフッ化水素と非常に活発に反応するので、過多に食刻しやすい。したがって、コンタクトホールの内壁が不均一なプロファイルを有する。

【0018】このように不均一なプロファイルを有するコンタクトホールに金属などを充填する後続く工程が行われると、コンタクトホールの内部にはボイドが発生することにより半導体素子の収率および信頼性が低くなる。

20 【0019】かつ、BC (Buried Contact) と呼ばれるストレージ電極用のコンタクトにおいては、半導体素子の高集積化に伴い、ビットラインとゲートとのマージンを確保することが困難である。したがって、従来の洗浄溶液を用いてコンタクトホールを洗浄すると、ビットラインおよびゲートがコンタクトホールの内部に露出されることがある。

【0020】下記の反応式1にフッ化水素酸のイオン化反応を示した。

【0021】

【化1】

の問題は、ウェーハの表面上にウォータマークまたは非乾性残留物が発生するということである。すなわち、段差を有する、親水性である酸化膜と疎水性であるポリシリコン膜が同時に露出される場合、洗浄段階の以後に疎水性膜と親水性膜との段差領域に残留する脱イオン水がシリコンウェーハの表面で大気中の酸素と反応して  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ 、 $\text{SiO}_2$  を形成することにより、ウォータマークを発生させる。したがって、残留する脱イオン水を取り除くための乾燥段階が求められる。この段階では、通常、IPA (isopropylalcohol) 蒸気相乾燥法が用いられる。しかしながら、この方法には次のような短所がある。第一に、乾燥時に求められる各種の条件を精密に保つことが困難であり、第二に、乾燥後のウェーハの表面上に他の欠点が発生するおそれが高く、第三に、乾燥工程に用いられるIPA蒸気相乾燥器が高コストである。

【0025】したがって、上述した多数の問題点を克服する洗浄溶液に対する必要性が強く求められている。

【0026】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、有機および無機成分に優れる溶解度を持ち、洗浄後にも良好なプロファイルを保ち、汚染粒子の再取り付け現象を防止することのできる半導体素子および液晶表示素子用の洗浄溶液を提供することにある。

【0027】かつ、本発明の他の目的は、前記洗浄溶液を用いた半導体素子または液晶表示素子の洗浄方法を提供することにある。

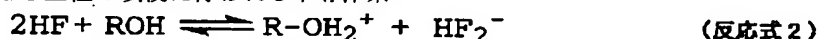
【0028】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するために本発明は、0.01～20体積%のフッ化水素、50～99.8体積%のアルコールおよび0.01～49.9体積%の脱イオン水を含むことを特徴とする半導体素子または液晶表示素子用の洗浄溶液を提供する。

【0029】前記他の目的を達成するために本発明は、半導体素子または液晶表示素子の洗浄方法において、0.01～20体積%のフッ化水素、50～99.8体積%のアルコールおよび0.01～49.9体積%の脱イオン水を含む洗浄溶液で前記半導体素子または液晶表示素子の表面を洗浄する段階を含むことを特徴とする半導体素子または液晶表示素子の洗浄方法を提供する。

【0030】前記半導体素子または液晶表示素子用の洗浄溶液およびそれを用いる洗浄方法において、前記洗浄溶液中のアルコールは、望ましくは、メタノール、エタノールまたはイソプロピルアルコール、より望ましくは、イソプロピルアルコールである。

【0031】また、前記半導体素子または液晶表示素子用の洗浄溶液は、(1)半導体素子または液晶表示素子の基板を乾式食刻して導電層を露出させるコンタクトホール10の形成工程の以後に行われる洗浄工程で、(2)半導体素子または液晶表示素子の基板表面に熱酸化膜を形成する前に行われる洗浄工程で、(3)感光膜パターンを形成する写真食刻工程の以前に行われる半導体素子または液晶表示素子の基板洗浄工程で、または(4)ポリシリコン膜を露出させる工程の以後に行われる半導体素



【0038】上記式中、Rはメチル、エチルまたはイソプロピル基である。

【0039】前記反応式2に示したように、本発明の洗浄溶液中のアルコールはフッ化水素と反応して $\text{HF}_2^-$ を発生するが、この発生量はフッ化水素と脱イオン水との反応により発生する $\text{HF}_2^-$ よりはわずかである。しかしながら、洗浄溶液中の脱イオン水含量が増えると、 $\text{HF}_2^-$ の発生量が増大する。すなわち、洗浄溶液中のアルコール含量が増えると、 $\text{HF}_2^-$ の発生量が減少して酸化膜に対する食刻率が低くなるが、アルコールの量が減少して脱イオン水の量が増えると、 $\text{HF}_2^-$ の発生量は増えつつ酸化膜に対する食刻率も高くなる。

【0040】したがって、上述したように、洗浄溶液中

子または液晶表示素子の基板洗浄工程で、用いられることを特徴とするものである。

【0032】

【発明の実施の形態】以下、添付した図面に基づき本発明の実施の形態を詳しく説明する。

【0033】アルコールは、水との混合性が良くて洗浄工程の以後にもウェーハの表面に残留物を残さない。かつ、アルコールを用いてポリシリコン層の表面を洗浄する場合、ウェーハの表面に超薄のアルコール膜を形成することにより、ポリシリコン層の表面に酸化膜の急激な成長を防止し、大気中の汚染物質の再取り付け現象も抑える。かつ、湿潤性を向上させることにより、ポリシリコン層にウォータマークが生成される現象も防止することができる。

【0034】かつ、本発明の洗浄溶液を用いてスピンドライする場合、上述したように通常のIPA蒸気相の乾燥時、誘発する可能性のある多数の問題点を克服できるという利点がある。

【0035】図2は、本発明の洗浄溶液を用いてコンタクトホールを洗浄する場合を示す。図2において、参照番号10は半導体基板を、20はプラズマ酸化膜を、30は低圧化学気相蒸着膜を、40はBPSG膜を、50はコンタクトホールをそれぞれ示す。本発明の洗浄溶液においては、フッ化水素、アルコールおよび脱イオン水(DIW; Deionized water)の添加量を調節することにより、汚染物質を含んでいるコンタクトホールの底面の自然酸化膜およびコンタクトホールの側壁をなす酸化膜を各食刻率に応じて注意深く食刻する。したがって、図2に示したように、コンタクトホールの側壁が割合平坦な所望のプロファイルを得ることができる。

【0036】本発明による洗浄溶液を用いた洗浄方法を、下記の反応式2に示したイオン化反応式により説明する。

【0037】

【化2】

のフッ化水素、アルコールおよび脱イオン数の添加量を調節することにより、コンタクトホールの底面に形成された自然酸化膜およびコンタクトホールの側壁をなす相異なる食刻率を有する酸化膜に対する食刻率を調節して所望のプロファイルが得られるのみならず、コンタクトホール内の各種の汚染物質も取り除くという効果も得られる。

【0041】特に、下記の表1に示したように、本発明の洗浄溶液は、通常のフッ化水素酸希釈液に比べて化学気相蒸着、イオン仕込み、または乾式食刻後に多量に発生する金属性汚染物質に対する洗浄に優れる。

【0042】

【表1】

## T-酸化膜における金属性汚染物質の除去力

金属性汚染物質の種類	洗浄前または洗浄後	HF+IPA+DIW (atoms/cm <sup>2</sup> )	HF+DIW (atoms/cm <sup>2</sup> )
Fe	洗浄前	$5 \times 10^{13}$	$4 \times 10^{13}$
	洗浄後	$6 \times 10^{12}$	$8 \times 10^{12}$
Cu	洗浄前	$5 \times 10^{13}$	$5 \times 10^{13}$
	洗浄後	$2 \times 10^{12}$	$1 \times 10^{13}$
Ni	洗浄前	$6 \times 10^{13}$	$5 \times 10^{13}$
	洗浄後	$6 \times 10^{10}$	$6 \times 10^{11}$

## ＊洗浄条件＊

温度：25℃

洗浄液に沈漬した時間：

HF+IPA+DIW（体積比は1：200：6）…10分

HF+DIW（体積比は1：200）…90秒

【0043】かつ、本発明は洗浄後のウェーハの表面上に残留する粒子相汚染物質の除去にも効率よく用いられるが、下記の表2からわかるように、シリコンウェーハをHF+IPA+DIW（体積比；1：200：6）よりなる洗浄溶液中に10分間沈漬した場合、従来のSC 20

—1洗浄溶液（NH<sub>4</sub>OH+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+DIW）と相当に類似している水準の粒子相汚染物質の除去力を示す。

【0044】

【表2】

## 粒子相汚染物質の除去力

	SC-1	HF+DIW	HF+IPA+DIW
除去力	96%	85%	93%

【0045】前記表1および2の結果からわかるように、本発明の洗浄溶液は金属性汚染物質および粒子相汚染物質の両方に対して優れる洗浄力を示すので、SC-1およびフッ化水素酸希釈液を順次に用いて行われた2段階の洗浄段階を1段階とすることができる。

【0046】本発明の洗浄溶液およびそれを用いた洗浄方法は、半導体素子または液晶表示素子でポリシリコン層が露出される工程の以後にも効率よく適用される。特に半導体素子または液晶表示素子の製造工程で乾式食刻によるコンタクトホール形成後の洗浄工程のみならず、拡散工程の以前、特に熱酸化膜の形成前および写真食刻工程の以前に行われる洗浄工程に望ましく適用される。さらに、洗浄後にも良好なコンタクトホールのプロファイルを提供することができる。

【0047】

【発明の効果】本発明による洗浄溶液は、ポリシリコン層の洗浄およびポリシリコン層と絶縁層が共存する場合の洗浄に望ましく適用されるが、有機および無機性汚染

物質に対する洗浄効果および洗浄後の再取り付け防止効果が優れるので、コンタクトホールの形成後、拡散工程の以前または写真食刻工程の以前の洗浄工程時に望ましく用いられる。特に、洗浄後にも、均一なコンタクトホールのプロファイルを提供することにより、半導体素子および液晶表示素子の性能および収率を向上させる。

【図面の簡単な説明】

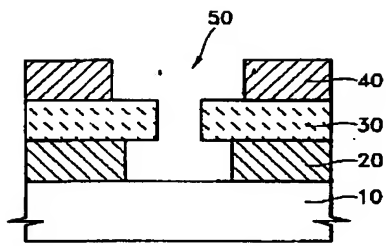
【図1】 従来の洗浄溶液を用いて洗浄したコンタクトホールの断面図である。

【図2】 本発明による洗浄溶液を用いて洗浄したコンタクトホールの断面図である。

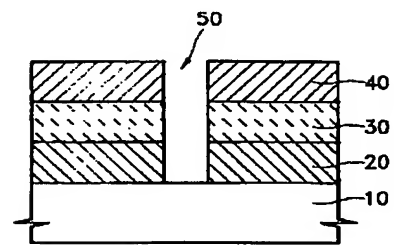
【符号の説明】

- 10…半導体基板、
- 20…プラズマ酸化膜、
- 30…低圧化学気相蒸着膜、
- 40…BPSG膜、
- 50…コンタクトホール。

【図 1】



【図 2】



---

フロントページの続き

(72)発明者 高 永範  
大韓民国ソウル特別市瑞草區方背 3 洞1038  
番地 大字孝寧アパート105棟1003號